

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09.11.2004

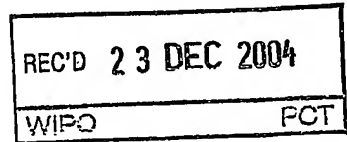
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年   1 月 2 3 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 0 1 5 4 0 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 4 - 0 1 5 4 0 4 ]

出   願   人      帝 人 株 式 会 社  
Applicant(s):

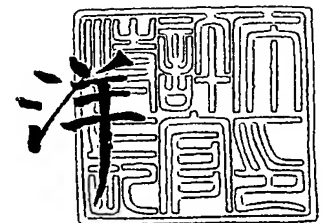


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P37518  
【提出日】 平成16年 1月23日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 D01F 9/14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 伴 哲夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 櫻井 博志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 新田 英昭  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 平田 滋己  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 佐脇 透  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003001  
    【氏名又は名称】 帝人株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099678  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三原 秀子  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 206048  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0203001

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

熱可塑性樹脂とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体との混合物から製造した炭素繊維をマトリクス中に含む複合材料。

**【請求項 2】**

炭素繊維が、広角 X 線測定で評価した網平面間の距離 ( $d_{002}$ ) が  $0.335\text{ nm} \sim 0.360\text{ nm}$  の範囲にあり、網平面群の厚さ ( $L_c$ ) が  $1.0\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$  の範囲にあり、繊維径が  $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$  の範囲にあって、且つ実質的に分岐構造を有さない、請求項 1 に記載の複合材料。

**【請求項 3】**

炭素繊維が網平面間の距離 ( $d_{002}$ ) が  $0.335\text{ nm} \sim 0.340\text{ nm}$  の範囲にあり、且つ網平面群の厚さ ( $L_c$ ) が  $10\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$  の範囲にある、請求項 1 に記載の複合材料。

**【請求項 4】**

炭素繊維が繊維長 ( $L$ ) と繊維径 ( $D$ ) とが下記関係式 (1) を満足する、請求項 1 に記載の複合材料。

[数 1]

$$30 < L/D \quad (1)$$

**【請求項 5】**

マトリクスが有機ポリマーを含む、請求項 1 記載の複合材料。

**【請求項 6】**

マトリクスが無機ポリマーを含む、請求項 1 記載の複合材料。

**【請求項 7】**

マトリクスが金属を含む、請求項 1 記載の複合材料。

**【請求項 8】**

有機ポリマーがポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテル、ポリフェニレン、ポリスルホン、ポリウレタン及びエポキシ樹脂より選ばれる有機ポリマーである、請求項 5 記載の複合材料。

**【請求項 9】**

無機ポリマーが酸化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素及びガラス繊維より選ばれる無機ポリマーである、請求項 6 記載の複合材料。

**【請求項 10】**

金属がアルミニウム、マグネシウム、鉛、銅、タングステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、バナジウム及びこれらの混合物から選ばれる金属である請求項 7 記載の複合材料。

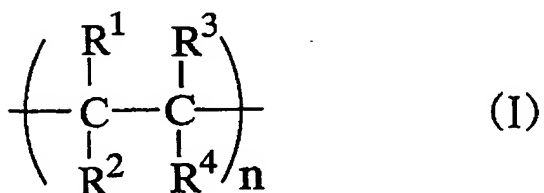
**【請求項 11】**

(1) 熱可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性炭素前駆体 1 ~ 150 重量部からなる混合物から前駆体繊維を形成する工程、(2) 前駆体繊維を酸素または酸素/沃素の混合ガス雰囲気下で安定化处理に付して安定化前駆体繊維を形成する工程、(3) 安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する工程、(4) 繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化する工程を経て製造された炭素繊維を含む複合材料。

**【請求項 12】**

熱可塑性樹脂が下記式 (I)

【化 1】



(式 (I) 中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , および  $\text{R}^4$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～15 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基および炭素数 6～12 のアラルキル基なる群から選ばれ、 $n$  は 20 以上の整数を示す。)

で表される、請求項 11 記載の炭素繊維を含む複合材料。

【請求項 13】

熱可塑性樹脂がポリ-4-メチルペンテン-1 またはその共重合体である、請求項 11 に記載の炭素繊維を含む複合材料。

【請求項 14】

熱可塑性樹脂がポリエチレンである請求項 11 に記載の製造方法で製造された炭素繊維を含む複合材料。

【請求項 15】

熱可塑性炭素前駆体がメソフェーズピッチ、ポリアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 11 に記載の炭素繊維を含む複合材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】炭素繊維を含む複合材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素繊維を含む複合材料に関し、更に詳しくは熱可塑性樹脂および炭素前駆体有機化合物から得られる繊維径  $0.001\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$  の炭素繊維を含む複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

繊維強化型複合材料は、特に強度、剛さ及び靱性のような機械的特性がその個々の成分又は他の非複合材料の特性に比較して優れているので、次第に重要視されつつある。従来から、樹脂にカーボンブラック、炭素繊維等のカーボンを配合することによって、所望の導電性を有する樹脂組成物の提案が行われている。

【0003】

中でも炭素繊維は高強度、高弾性率、高導電性、軽量等の優れた特性を有していることから、高性能複合材料のフィラーとして使用されている。その用途としては従来からの機械的強度向上を目的とした補強用フィラーに留まらず、炭素材料に備わった高導電性を生かし電磁波シールド材、静電防止材用の導電性樹脂フィラーとして、あるいは樹脂への静電塗料のためのフィラーとしての用途が期待されてきている。

【0004】

また炭素材料としての化学的安定性、熱的安定性と微細構造との特徴を生かし、フラットディスプレイ等の電界電子放出材料としての用途が期待されている。とりわけ炭素繊維から形成された複合材料は単位重量当たりの強度及び剛さが優れているので、航空宇宙学及び運動用品の分野で急速に使用されつつある。

【0005】

そうした中、近年では、複合材料に優れた導電性、力学特性、外観品位を付与するために、従来のカーボンブラックや炭素繊維に替わり、カーボンナノチューブを配合する試みが行われてきており、カーボンナノチューブを樹脂に配合する技術（例えば、特許文献1を参照。）、樹脂組成物中におけるカーボンナノチューブの形態（例えば、特許文献2を参照。）などが開示されているが、樹脂中にカーボンナノチューブが凝集体を形成、または絡み合った状態で存在しており、導電性の不均一性、力学特性の低下、成形性の低下などの問題が生じていた。その上、コストが高いためにその使用の拡大が阻まれている。

【0006】

また従来の炭素繊維はポリアクリロニトリル、ピッチ、セルロース等の繊維状の炭素前駆物質を  $1000^{\circ}\text{C}$  以上の温度で熱処理し炭化することにより製造される。この方法により形成された炭素繊維は一般に繊維径  $5 \sim 20\mu\text{m}$  の連続した繊維であり、それ以上繊維径の小さい炭素繊維の製造は実質上不可能である。

【0007】

【特許文献1】特許第2641712号公報

【特許文献2】特許第3034027号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は上記従来技術では達成し得なかった熱可塑性樹脂および炭素前駆体有機化合物から得られる炭素繊維を含む複合材料、更に具体的には改善された力学特性（特に曲げ弾性率、衝撃強度）、成形性（成形時の流動性、成形の容易さなど）を有し、必要に応じ導電性（特に均一性）を付与することができる、炭素繊維を含む複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の目的は、

熱可塑性樹脂とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体との混合物から製造した炭素繊維をマトリクス中に含む複合材料によって達成される。

#### 【0010】

本発明には、複合材料に使用される炭素繊維は広角X線測定で評価した網平面間の距離 ( $d_{002}$ ) が  $0.335\text{ nm} \sim 0.360\text{ nm}$  の範囲にあり、網平面群の厚さ ( $L_c$ ) が  $1.0\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$  の範囲にあり、繊維径が  $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$  の範囲にあって、且つ実質的に分岐構造を有さないこと、網平面間の距離 ( $d_{002}$ ) が  $0.335\text{ nm} \sim 0.340\text{ nm}$  の範囲にあり、且つ網平面群の厚さ ( $L_c$ ) が  $10\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$  の範囲にある、繊維長 ( $L$ ) と繊維径 ( $D$ ) とが下記関係式 (1) を満足する炭素繊維をマトリクス中に含むことが包含される。

[数1]

$$30 < L/D \quad (1)$$

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の複合材料は、熱可塑性樹脂とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体との混合物から製造した炭素繊維をマトリクス中に含む。

#### 【0012】

ここで、炭素繊維が、広角X線測定で評価した網平面間の距離 ( $d_{002}$ ) が  $0.335\text{ nm} \sim 0.360\text{ nm}$  の範囲にあり、網平面群の厚さ ( $L_c$ ) が  $1.0\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$  の範囲にあり、繊維径が  $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$  の範囲にあって、且つ実質的に分岐構造を有さないことが好ましい。

#### 【0013】

また、炭素繊維が網平面間の距離 ( $d_{002}$ ) が  $0.335\text{ nm} \sim 0.340\text{ nm}$  の範囲にあり、且つ網平面群の厚さ ( $L_c$ ) が  $10\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$  の範囲にあることが好ましい。

#### 【0014】

更に炭素繊維が繊維長 ( $L$ ) と繊維径 ( $D$ ) とが下記関係式 (1) を満足することが好ましい。

[数2]

$$30 < L/D \quad (1)$$

#### 【0015】

また、複合材料を構成するマトリクスとしては、有機ポリマー、無機ポリマー及び金属の少なくとも一種を含むことが好ましい。

#### 【0016】

ここで、有機ポリマーとしてはポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテル、ポリフェニレン、ポリスルホン、ポリウレタン及びエポキシ樹脂を、無機ポリマーとしては酸化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素及びガラス繊維を、金属としてはアルミニウム、マグネシウム、鉛、銅、タングステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、バナジウム及びこれらの混合物をそれぞれ好ましい例として挙げるができる。

#### 【0017】

本発明において、上記条件を満足する炭素繊維は、例えば、(1) 熱可塑性樹脂と熱可

塑性炭素前駆体とからなる樹脂組成物から、例えば、熱可塑性樹脂 100 重量部と、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体 1~150 重量部とからなる樹脂組成物を 100~400℃の雰囲気温度下で成形して前駆体成形体を製造し、(2) 前駆体成形体に含まれる熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体成形体を形成し、(3) 安定化前駆体成形体から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成し、そして(4) 繊維状炭素前駆体を不活性ガス雰囲気下で炭素化もしくは黒鉛化することを得ることができる。

#### 【0018】

以下に、本発明で使用する(1) 熱可塑性樹脂、(2) 熱可塑性炭素前駆体について説明し、ついでこの熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体から、(3) 樹脂組成物を製造する方法、次いで(4) 樹脂組成物から炭素繊維を製造する方法、の順に詳細に説明する。

#### 【0019】

##### (1) 熱可塑性樹脂:

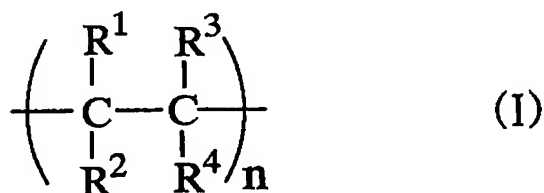
本発明で使用する熱可塑性樹脂は、安定化前駆体成形体製造後に容易に除去される必要がある。このため、不活性ガス雰囲気下、350℃以上600℃未満の温度で5時間保持することで、初期重量の15wt%以下、より好ましくは10wt%以下、さらには5wt%以下にまで分解する熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

#### 【0020】

このような熱可塑性樹脂として、ポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート系ポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリサルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等が好ましく使用される。これらの中でもガス透過性が高く、容易に熱分解しうる熱可塑性樹脂として、例えば下記一般式(I)で表されるポリオレフィン系の熱可塑性樹脂やポリエチレンなどが好ましく使用される。

#### 【0021】

##### 【化1】



(式(I)中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , および $\text{R}^4$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~15のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基および炭素数6~12のアラルキル基なる群から選ばれ、 $n$ は20以上の整数を示す。)

#### 【0022】

上記一般式(I)で表される化合物の具体的な例としては、ポリ-4-メチルペンテン-1やポリ-4-メチルペンテン-1の共重合体、例えばポリ-4-メチルペンテン-1にビニル系モノマーが共重合したポリマーなどを例示することができる。また、ポリエチレンとしては、高圧法低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンの単独重合体またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体; エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレンと他のビニル系単量体との共重合体等が挙げられる。

#### 【0023】

また、エチレンと共重合される $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。他のビニル系単量体としては、例

えば、酢酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 *n*-ブチル等の（メタ）アクリル酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。

#### 【0024】

また、本発明の熱可塑性樹脂は熱可塑性炭素前駆体と容易に熔融混練および熔融成型できるといふ点から、非晶性の場合、ガラス転移点が 250℃以下、結晶性の場合、結晶融点が 300℃以下であることが好ましい。

#### 【0025】

##### (2) 熱可塑性炭素前駆体：

本発明に用いられる熱可塑性炭素前駆体は酸素雰囲気下 200℃以上 350℃未満で 0.05～30 時間保持した後、次いで酸素雰囲気下 350℃以上 600℃未満の温度で 5 時間保持した際、初期重量の 80 wt % 以上が残存する化合物を用いるのが好ましい。

#### 【0026】

上記条件で、残存量が初期重量の 80 % 未満であると、熱可塑性炭素前駆体から十分な炭化率で炭素繊維を得ることができず、好ましくない。より好ましくは、上記条件において初期重量の 85 % 以上が残存することである。

#### 【0027】

上記条件を満たす熱可塑性炭素前駆体として具体的には、レーヨン（セルロース）、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリ  $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類等が挙げられ、これらの中でピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミドが好ましく、ピッチがさらに好ましい。

#### 【0028】

また、ピッチの中でも一般的に高強度、高弾性率の期待されるメソフェーズピッチが好ましい。ここで、メソフェーズピッチとは熔融状態において光学的異方性相（液晶相）を形成しうる化合物を指す。メソフェーズピッチの原料としては石炭や石油の蒸留残渣を使用してもよく、有機化合物を使用しても良いが、安定化や炭素化もしくは黒鉛化のしやすさから、ナフタレン等の芳香族炭化水素を原料としたメソフェーズピッチが好ましい。

#### 【0029】

上記熱可塑性炭素前駆体は熱可塑性樹脂 100 重量部に対し 1～150 重量部、好ましくは 5～100 重量部を使用しうる。熱可塑性炭素前駆体の使用量が 150 重量部以上であると所望の分散径を有する前駆体成形体を得られず、1 重量部以下であると目的とする炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。

#### 【0030】

##### (3) 樹脂組成物の製造：

本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体から製造される。熱可塑性炭素前駆体の使用量は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 1～150 重量部、好ましくは 5～100 重量部である。熱可塑性炭素前駆体の使用量が 150 重量部を超えると所望の分散径を有する前駆体成形体を得られず、1 重量部未満であると目的とする炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とから樹脂組成物を製造する方法は、熔融状態における混練が好ましい。熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の熔融混練は公知のものを必要に応じて用いる事ができ、例えば一軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー等が挙げられる。これらの中で上記熱可塑性炭素前駆体を熱可塑性樹脂に良好にミクロ分散させるという目的から、同方向二軸押出機が好ましく使用される。熔融混練温度としては 100℃～400℃で行なうのが好ましい。熔融混練温度が 100℃未満であると、熱可塑性炭素前駆体が熔融状態にならず、熱可塑性樹脂とのミクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、400℃を超える場合、熱可塑性樹脂及び熱可塑性炭素前駆体の分解が進行するためいずれも好ましくない。熔融混練温度のより好ましい範囲は 150℃～350℃である。また、熔融混練の時間としては 0.5～20 分間、好ましくは 1～15 分間である。溶



融混練の時間が0.5分間未満の場合、熱可塑性炭素前駆体のミクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、20分間を超える場合、極細炭素繊維の生産性が著しく低下し好ましくない。本発明では、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体から熔融混練により樹脂組成物を製造する際に、酸素ガス含有量10%未満のガス雰囲気下で熔融混練することが好ましい。本発明で使用する熱可塑性炭素前駆体は酸素と反応することで熔融混練時に変性不融化してしまい、熱可塑性樹脂中へのミクロ分散を阻害することがある。このため、不活性ガスを流通させながら熔融混練を行い、できるだけ酸素ガス含有量を低下させることが好ましい。より好ましい熔融混練時の酸素ガス含有量は5%未満、さらには1%未満である。

#### 【0031】

上記の方法で得た樹脂組成物は、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01~50 $\mu\text{m}$ となるのが好ましい。樹脂組成物中で熱可塑性炭素前駆体は島相を形成し、球状あるいは楕円状となる。ここで言う分散径とは樹脂組成物中に含まれる熱可塑性炭素前駆体の球形の直径または楕円体の長軸径を意味する。

#### 【0032】

熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01~50 $\mu\text{m}$ の範囲を逸脱すると、高性能複合材料用としての炭素繊維フィラーを製造することが困難となることがある。熱可塑性炭素前駆体の分散径のより好ましい範囲は0.01~30 $\mu\text{m}$ である。また、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体からなる樹脂組成物を、300℃で3分間保持した後、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01~50 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

#### 【0033】

一般に、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との熔融混練で得た樹脂組成物を、熔融状態のままで保持しておく時間と共に熱可塑性炭素前駆体が凝集する。熱可塑性炭素前駆体の凝集により、分散径が50 $\mu\text{m}$ を超えると、高性能複合材料用としての炭素繊維フィラーを製造することが困難となることがある。熱可塑性炭素前駆体の凝集速度の程度は、使用する熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の種類により変動するが、より好ましくは300℃で5分間、さらに好ましくは300℃で10分間以上、0.01~50 $\mu\text{m}$ の分散径を維持していることが好ましい。

#### 【0034】

(4) 樹脂組成物から炭素繊維を製造する方法:

樹脂組成物から、炭素繊維を得るにあたっては、まず樹脂組成物から前駆体成型体を100~400℃の雰囲気下で成形する。該成型体としては、特に形状を問わないがハンドリングの観点から繊維状あるいはフィルム状であることが好ましい。なお、ここで言う繊維状とは繊維径0.5~100 $\mu\text{m}$ 、繊維軸方向の長さ1m以上の形態を指す。また、フィルム状とは厚さが1~500 $\mu\text{m}$ のシート形態を指す。

#### 【0035】

ここで、成型体として繊維状とする場合には、熔融混練した樹脂組成物を紡糸口金より熔融紡糸することにより、熱可塑性炭素前駆体を含有した複合繊維形態として前駆体成型体を得る方法などを例示することができる。熔融紡糸の際の紡糸温度としては150℃~400℃、好ましくは180℃~350℃である。紡糸引取り速度としては10m/分~2000m/分である事が好ましい。上記範囲を逸脱すると所望の繊維状前駆体成型体を得られないため好ましくない。熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とを熔融混練して得た樹脂組成物を、紡糸口金より熔融紡糸する際、熔融状態のままで配管内を送液し紡糸口金より熔融紡糸する事が好ましく、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の熔融混練から紡糸口金吐出までの移送時間は10分間以内である事が好ましい。

また、熱可塑性炭素前駆体を含有した複合繊維形態として前駆体成型体を得る方法としてメルトブロー法より得ることもできる。

#### 【0036】

他方、前駆体成型体としてフィルム状成型体とする場合には、例えば2枚の板で樹脂組

成物を挟みこんでおき、片方の板のみを回転させるか、2枚の板を異方向に回転させるか、または、同方向で異速度で回転させることでせん断が付与されたフィルムを作成する方法、圧縮プレス機により樹脂組成物に急激に応力を加えてせん断が付与されたフィルムを作成する方法、回転ローラーによりせん断が付与されたフィルムを作成する方法などを例示することができる。

#### 【0037】

また、熔融状態または軟化状態にある繊維状またはフィルム状の成型体を延伸することで、前駆体成形体に含まれる熱可塑性炭素前駆体をさらに伸長することも好ましく行うことができる。これらの処理は、100℃～400℃、より好ましくは150℃～380℃で実施するのが好ましい。

#### 【0038】

次いで、得られた前駆体成形体に含まれる熱可塑性炭素前駆体を安定化処理し安定化前駆体成形体を形成する。ここで、熱可塑性炭素前駆体の安定化は炭素化もしくは黒鉛化された炭素繊維を得るために必要な工程であり、これを実施せず次工程である熱可塑性樹脂の除去を行った場合、熱可塑性炭素前駆体が熱分解したり融着したりするなどの問題が生じる。安定化の方法としては酸素などのガス気流処理、酸性水溶液などの溶液処理など公知の方法で行なう事ができるが、生産性の面からガス気流下での不融化が好ましい。使用するガス成分としては前記熱可塑性樹脂への浸透性および熱可塑性炭素前駆体への吸着性の点から、また熱可塑性炭素前駆体を低温で速やかに不融化させようという点から酸素および/またはハロゲンガスを含む混合ガスである事が好ましい。ハロゲンガスとしては、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス、沃素ガスを挙げることができるが、これらの中でも臭素ガス、沃素ガスが特に好ましい。ガス気流下での不融化の具体的な方法としては、温度50～350℃、好ましくは80～300℃で、5時間以下、好ましくは2時間以下、さらには30分間以下で所望のガス雰囲気下に曝すことが好ましい。

#### 【0039】

また、上記不融化により前駆体成形体中に含まれる熱可塑性炭素前駆体の軟化点は著しく上昇し、所望の炭素繊維を得るという目的から軟化点が400℃以上となる事が好ましく、500℃以上である事がさらに好ましい。

#### 【0040】

次いで、安定化前駆体成形体中に含まれる熱可塑性樹脂を除去し、繊維状炭素前駆体のみを分離するが、この工程では、炭素繊維前駆体の熱分解をできるだけ抑え、かつ熱可塑性樹脂を分解除去し、繊維状炭素前駆体のみを分離する必要がある。熱可塑性樹脂を分解除去する方法としては、例えば溶剤により熱可塑性樹脂を溶解させる方法、熱分解により熱可塑性樹脂を分解除去する方法を例示することができる。

#### 【0041】

最後に、熱可塑性樹脂を除いた繊維状炭素前駆体を不活性ガス雰囲気中で炭素化もしくは黒鉛化して炭素繊維を製造するが、得られる炭素繊維の繊維径としては0.001μm～2μmであり、0.001μm～1μmである事が好ましい。

#### 【0042】

上記の繊維状炭素前駆体の炭素化もしくは黒鉛化において使用される不活性ガスとしては窒素、アルゴン等があげられ、温度は500℃～3500℃、好ましくは800℃～3000℃である。なお、炭素化もしくは黒鉛化する際の、酸素濃度は20ppm以下、さらには10ppm以下であることが好ましい。上記方法を実施すれば、目的とする炭素繊維を得ることが出来る。

#### 【0043】

本発明に使用するマトリクスは、有機ポリマー換言すれば樹脂である。樹脂であれば天然樹脂であっても合成樹脂であっても特に制限無く使用することができる。好ましくは、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の合成樹脂である。とくに、熱可塑性樹脂である場合は、得られた成形体の衝撃強度に優れ、かつ成形効率の高いプレス成形や射出成形が可能であるため好ましいものである。

## 【0044】

本発明に用いられる合成樹脂としては、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のいずれも使用することができる。熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、例えばアクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂（ABS樹脂）、アクリロニトリル-エチレン/プロピレン-スチレン樹脂（AES樹脂）、メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン樹脂（MBS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸メチル-スチレン樹脂（ABMS樹脂）、アクリロニトリル- $n$ -ブチルアクリレート-スチレン樹脂（AAS樹脂）、ゴム変性ポリスチレン（ハイインパクトポリスチレン）、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリアミドエラストマーなどの熱可塑性エラストマー、これらの共重合体、変性体、およびこれらの樹脂を2種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。また、更に耐衝撃性向上のために、上記熱可塑性樹脂にその他のエラストマー、合成ゴムもしくは天然ゴム等の柔軟成分を添加した樹脂であってもよい。

## 【0045】

または熱硬化性樹脂としては特に限定されないが、例えば不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、アニリン樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、熱硬化性ポリイミドなどが挙げられ、これらの共重合体、変性体、およびこれらの樹脂を2種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。また、更に耐衝撃性向上のために、上記熱硬化性樹脂にその他のエラストマー、合成ゴムもしくは天然ゴム等の柔軟成分を添加した樹脂であってもよい。

## 【0046】

本発明のマトリクスは別の具体例としては無機ポリマー、例えばセラミック材料又はポリマー無機酸化物、例えばガラスからなる。好ましい具体例としてはガラス繊維、板ガラス及び他の成形ガラス、ケイ酸塩セラミクス並びに他の耐火性セラミクス、例えば酸化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素及び窒化ホウ素が挙げられる。

## 【0047】

更に別の具体例では、前記複合材料のマトリクスは金属である。適切な金属としては、アルミニウム、マグネシウム、鉛、銅、タングステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、バナジウム、並びにこれらの合金及び混合物が挙げられる。

## 【0048】

本発明の複合材料における炭素繊維の混合量は組成物100重量部に対して0.01~100重量部であり、好ましくは0.1~60重量部、さらに好ましくは1~10重量部である。炭素繊維が0.01重量部未満だと機械特性の向上の効果が観察されにくく、100重量部よりも上のものは紡糸など成形加工が困難となる。

## 【0049】

本発明の組成物を製造するには、公知の方法、例えば樹脂のペレット状物またはパウダー状物と所定量の炭素繊維とをドライブレンドあるいはウェットブレンドした後、ロール式のニーダーに供給し加熱下に混練したり、またはこれらを押出機に投入し、ロープ上に押し出したものをペレット状にカットする等の方法、あるいは樹脂などの溶液や分散体と炭素繊維を液状媒体中でブレンドする方法などを用いることができる。また、ウェットマスターバッチ法での混合も可能である。熱硬化性樹脂の場合には、その前駆体に炭素繊維を混入してもよく、各種樹脂に適した公知の方法を用いることができる。

## 【0050】

または前記の樹脂を製造する段階で原料中に分散・混入させ、溶液重合法、界面重合法、熔融重合法など従来公知の重合方法にて製造することができる。

## 【0051】

さらに所望の形に成形する方法としては特に限定されず、例えば射出成形（射出圧縮成形、ガスアシスト射出成形、インサート成形等）、ブロー成形、真空成形、回転成形、押出成形、プレス成形、トランスファー成形（RTM成形、RIM成形、SCRIMP成形、RFI成形等）、オートクレーブ成形等の各種成形方法によって成形して、本発明の成形体を提供することができる。特に望ましい成形法は、生産性の高い射出成形である。

## 【0052】

本発明の複合材料の形態としては特に限定されないが、たとえばペレット、スタンパブルシート、プリプレグ、SMC、BMC等を使用することができる。とくに望ましい形態はペレットである。該ペレットは、通常、炭素繊維とマトリクスを押出機中で熔融混練または含浸し、押出、ペレタイズすることによって得ることができる。例えば、コンポジットファイバーの製造方法としては樹脂組成物と炭素繊維の混合溶液を調製し、その混合溶液から紡糸する方法がある。

## 【0053】

また本発明の組成物は発泡剤を用いることにより発泡させ発泡体とすることができ、導電性及び／又は漆黒性を有する樹脂発泡体を得ることができる。かかる発泡体には前記種々の樹脂やエラストマーが使用できるが、中でもポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリウレタン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーを好ましい重合体としてあげることができる。発泡剤としては、各種の樹脂用発泡剤のほか、有機溶剤、ブタンなどのガス類、超臨界二酸化炭素などの超臨界流体が使用できる。

## 【0054】

また本発明の組成物においては力学的特性（例えば曲げ弾性率、衝撃強度等）、熱的特性（例えば熱膨張率、熱伝導率など）、成形加工性（例えばスクリーへの嚙込、粘度、充填度、成形収縮、バリ、ヒケ、表面平滑性など）、比重、異方性などの制御や、コストの低減など、本発明の複合材料に用途に応じた効果を付与するために公知の充填材を添加することもできる。

## 【0055】

充填材としては、例えば、マイカ、タルク、カオリン、セリサイト、ベントナイト、ゾノトライト、セピオライト、スメクタイト、モンモリロナイト、ワラステナイト、シリカ、炭酸カルシウム、（金属被覆）炭素繊維、カーボン粉末、グラファイト粉末、（金属被覆）ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、ポリリン酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸亜カルシウム、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウムウイスカ等を使用できる。これらの充填材は単独でも、2種類以上ブレンドしたものでよい。

## 【0056】

さらに前記充填剤は、より優れた力学的特性等を付与するために、表面処理剤を予め付与することができる。ここで、表面処理剤は、その作業環境の面から水溶性であるのが好ましい。かかる表面処理剤としては、例えば、シラン系、アルミネート系、チタネート系等のカップリング剤、エポキシ系、ウレタン系、エーテル系、エステル系、アミド系、アクリル系、オレフィン系、ビニル系、スチレン系、シリコン系、フッ素系、シリコン系、フェノール系の樹脂、液晶性樹脂等が挙げられ、用いるマトリクスに応じて適宜選択するのが好ましい。

## 【0057】

本発明の複合材料は、その目的に応じて、その他の成分として、導電性付与材、難燃剤、難燃助剤、顔料、染料、滑剤、離型剤、相溶化剤、分散剤、結晶核剤、可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、発泡剤、抗菌剤、制振剤、防臭剤、摺動性改質剤、帯電防止剤等の任意の添加剤を、単独でも、2種類以上ブレンドしたものであってもよい。

## 【実施例】

## 【0058】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定を受けるものではない。なお、実施例中の各値は以下の方法に従って求めた。

(1) 樹脂組成物中における熱可塑性炭素前駆体の分散粒子径:

試料を任意の面で切断したときの切断面を走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製「S-2400」)を用いて観察し、島状に分散している熱可塑性炭素前駆体の粒子径を求めた。

(2) 繊維状前駆体成形体の繊維径:

走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製「S-2400」)を用いて観察して求めた。

(3) 炭素繊維の広角X線測定:

理化学電気株式会社製のRU-300を用いた。なお、網平面間の距離( $d_{002}$ )は $2\theta$ の値から、網平面群の厚さ( $L_c$ )はピークの半値幅からそれぞれ求めた。

(4) 繊維の機械特性:

オリエンテック株式会社製テンシロン万能試験機1225Aを用いて、得られた繊維の単糸での引張り試験を行い、弾性率および強度を求めた。

## 【0059】

## [実施例1]

熱可塑性樹脂としてポリ-4-メチルペンテン-1(TPX:グレードRT-18[三井化学株式会社製])100重量部と熱可塑性炭素前駆体としてメソフェーズピッチAR-HP(三菱ガス化学株式会社製)11.1部を同方向二軸押出機(株式会社日本製鋼所製TEX-30、バレル温度290℃、窒素気流下)で熔融混練して樹脂組成物を作成した。この条件で得られた熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径は0.05~2 $\mu\text{m}$ であった。また、樹脂組成物を300℃で10分間保持したが、熱可塑性炭素前駆体の凝集は認められず、分散径は0.05~2 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0060】

上記樹脂組成物を300℃で紡糸口金より紡糸し、前駆体成形体(炭素繊維前駆体を島成分として含有した海島型複合繊維)を作成した。この複合繊維の繊維径は20 $\mu\text{m}$ であり、断面におけるメソフェーズピッチの分散径はすべて2 $\mu\text{m}$ 以下であった。次に、前駆体成形体を空气中、200℃で20時間保持して安定化前駆体成形体を得た。

## 【0061】

次に、安定化前駆体成形体を窒素ガス雰囲気下、5℃/分の昇温速度で450℃まで昇温し、450℃で5時間保持することで、熱可塑性樹脂を除去した繊維状炭素前駆体を形成した。この繊維状炭素前駆体を窒素雰囲気下中で30℃から1000℃まで2℃/分の昇温速度で昇温して炭素繊維を得た。

## 【0062】

この炭素繊維をアルゴンガス雰囲気下、20℃/分の昇温速度で2700℃まで昇温して黒鉛化を実施した。黒鉛化した炭素繊維の広角X線測定から、グラファイト層の網平面間距離( $d_{002}$ )は0.338nm、網平面群の厚さ( $L_c$ )は12.0nmであった。

## 【0063】

[参考例1] アラミド樹脂溶液の作成:

十分に乾燥した攪拌装置付きの三口フラスコに、脱水精製したNMP2152g、p-フェニレンジアミン27.04g及び3,4'-ジアニノジフェニルエーテル50.06gを常温下で添加し窒素中で溶解した後、氷冷し攪拌しながらテレフタル酸ジクロリド101.51gを添加した。その後徐々に昇温して最終的に80℃、60分反応させたところで水酸化カルシウム37.04gを添加して中和反応を行い、NMPのアラミド樹脂溶液を得た。得られたドープを水にて再沈殿することにより得たアラミド樹脂の濃度0.5g/100mLの濃硫酸溶液を30℃で測定した特有粘度は3.5dL/gであった。

## 【0064】

## [実施例 2]

NMP 50 g に実施例 1 で合成した炭素繊維 0.15 g を加え、発振周波数 38 kHz の超音波により 16 時間超音波処理を行った。この NMP 分散液に、参考例 1 で作成した NMP のアラミド樹脂溶液 247.5 g を加えて温度 80℃ で 4 時間攪拌することにより、アラミド樹脂／炭素繊維 = 99／1 (重量比) の混合ドープを得た。かくして得られたポリマードープを孔径 0.3 mm、 $L/D=1$ 、孔数 5 個のキャップを用いて、シリンダー温度 50℃ にて NMP 30 重量% の水溶液である温度 50℃ の凝固浴中に速度 3 m/分 にて押出した。キャップ面と凝固浴面との距離は 10 mm とした。凝固浴から取り出した繊維を 50℃ の水浴中にて水洗し、120℃ の乾燥ローラーで乾燥後、500℃ の熱板上にて延伸させた。先にこの延伸工程における最大延伸倍率 (MDR) を求め、実際はその 0.8 倍の倍率 (15.2 倍、速度 60.9 m/分) で延伸を行いコンポジットファイバーを得た。引張り試験の結果、弾性率は 83.0 GPa、強度は 28.4 cN/dtex であった。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】改善された力学的特性（特に曲げ弾性率、衝撃強度）、成形性（成形時の流動性、成形の容易さなど）を有し、必要に応じ導電性（特に均一性）を付与することができる、炭素繊維を含む複合材料を提供することにある。を提供すること。

【解決手段】熱可塑性樹脂とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体との混合物から製造した炭素繊維をマトリクス中に含む複合材料。

【選択図】なし

特願 2004-015404

出願人履歴情報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名	帝人株式会社